

С. Б. Михайлов^{1*}, Н. А. Михайлова²

¹Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б. Н. Ельцина, г. Екатеринбург

²Уральский государственный университет путей сообщения, г. Екатеринбург

*msb.immt@gmail.com

ГИБРИДИЗАЦИЯ ОРБИТАЛЕЙ ЭЛЕКТРОНОВ АТОМОВ УГЛЕРОДА КАК ВОЗМОЖНЫЙ ЭЛЕМЕНТ ФОРМИРОВАНИЯ СТРУКТУРЫ ЛИТЕЙНЫХ ИНВАРНЫХ СПЛАВОВ

Рассмотрена возможная модель изменения дилатометрических эффектов литейного инварного сплава Fe–Ni(38)–C(2,5) с участием представлений о гибридизации электронных орбиталей атомов углерода.

Ключевые слова: гибридизация электронных орбиталей атомов углерода, вакансионные и октаэдрические полости, инварный и размерный эффекты.

S. B. Mikhaylov, N. A. Mikhaylova

HYBRIDIZATION OF THE ELECTRON ORBITALS OF CARBON ATOMS, AS A POSSIBLE ELEMENT OF STRUCTURE FORMATION OF CASTING INVAR ALLOYS

The possible model changes dilatometric effects cast Invar alloy Fe–Ni(38)–C(2,5) with representations of the hybridization of the electron orbitals of carbon atoms

Keywords: hybridization of electron orbitals of carbon atoms, vacancy and octahedral cavities, Invar and size effects.

В ранних работах была представлена серия дилатометрических эффектов литейного инварного сплава Fe–Ni(38)–C(2,5), инициируемых различными вариантами отжига литого состояния. Это, дискретное изменение температурного интервала реально используемой инварности и «интенсивное» сокращения размеров образцов в интервале температур 700–900 °С после предварительного длительного отжига при 750–900 °С в течение 2 часов, а также сокращение этого эффекта после отжига выше 1000 °С.

Было высказано предположение, что эти изменения связаны с реализацией двух процессов (V и W), протекающих в структуре сплава при термической обработке. Процесс V маркируется дилатометрическим эффектом в температурном интервале (500–900 °С) первого нагрева литого состояния. Процесс W проявляет себя в двухстадийном изменении

размерного дилатометрического эффекта после предварительных отжигов литого состояния при температурах выше 1000 °С.

Можно предположить, что эти процессы связаны с наличием атомов углерода в твердом растворе сплава. Однако попытки связать эти процессы с перераспределением атомов углерода, включая графитизацию, не увенчались успехом. В связи с этим, предположили причастность к проявлению этих процессов хорошо известного в мире органической химии явления **гибридизации электронных орбиталей** атомов углерода.

На наш взгляд, распространение представлений о гибридации электронных орбиталей атомов металлов, может дать дополнительный стимул развития теории фазовых превращений в металлических сплавах. В частности, применительно к литейным инварным сплавам следует рассмотреть несколько ключевых моментов.

Форма атомов углерода. Она с учетом гибридации электронных орбиталей предусматривает три возможных варианта.

1. *Объемная форма* в виде исходящих из одного центра четырех одинаковых упругих элементов вписанных в вершины тетраэдра, является основой кристаллической решетки алмаза.

2. *Плоская форма* в виде «трехлучевой морской звезды», вписанной в равнобедренный треугольник, является основой шестигранного 2D-элемента плоской кристаллической решетки графена и далее многослойной композиции графита.

3. *Линейная форма* размещения двух упругих элементов структуры орбиталей по типу «веретена» является основой углеродных нитей, используемых впоследствии при формировании композитного полимерного материала карбона.

Существование вариантов этих форм в виде упругих «клякс» с выступами эллипсовидной формы под фиксированными центральными углами (в случае объемной формы – 109°, плоской – 120°, линейной – 180°) определяется комплексом внешних температурно-силовых воздействий. По мере их изменения происходят переходы от одной модификации к другой, описываемые особенностями диаграммы фазового состояния «давление – температура» (Т–Р) однокомпонентных систем.

Структуру литейного сплава Fe–Ni–C можно рассматривать в виде двух систем хаотически расположенных химически нейтральных атомов замещения (Ni) и атомов внедрения (C) в матрице из химически взаимодействующих друг с другом атомов железа, формирующих кристаллическую решетку ГЦК во всем реально используемом диапазоне температур. При этом, как для атома железа, так и для атома никеля, с несколько меньшими размерами (порядка – 1,6 %), наличие двух S электронов формирует почти сферическую форму атомов.

Плотнупакованное расположение сфер обеспечивает два варианта размещения атомов внедрения углерода: размещение в пределах вакансии

либо в пределах октаэдрической поры. В обоих случаях объемом размещения является многогранник с вогнутыми внутрь гранями. Различие сводится к объемным размерам и количеству выступающих вершин, которых всегда больше четырех. Естественно, в случае вакансионного варианта увеличены линейные размеры объемов размещения и число вершин.

Отрицательные размерные эффекты в случае графитизации изучаемых сплавов позволяют предполагать, что внешние размеры внедряемых атомов углерода, даже при совмещении вершин многогранников, больше внутренних размеров многовершинных (более 4) полостей. Учитывая объемные формы атомов углерода (упругих податливых «клякс») можно предположить, они подвергаются интенсивному сжатию, особенно при октаэдрическом размещении. Помимо этого из-за различного набора вершин у пор и у самих атомов центры их должны смещаться относительно центра пор.

Компенсация сдвиговых искажений может быть возможна за счет размещения вблизи атомов углерода атомов замещения иных размеров, чем атомы железа. Единственным вариантом в данном случае могут быть атомы никеля со своим меньшим размером атомов.

Исходя из сказанного, можно ожидать, что при температурах, обеспечивающих подвижность атомов никеля, около искаженных атомов углерода возможно формирование состояний твердого раствора с повышенным, по сравнению со средним, содержанием никеля, обеспечивая тем самым более стабильное состояние системы. При этом вакансионный вариант размещения должен давать более высокий уровень сегрегирования, учитывая его более высокую многовариантность размещения вершин, по сравнению с октаэдрическим вариантом размещения.

Инварный эффект предопределяется сочетанием стандартного теплового расширения/сжатия с альтернативными явлениями магнитострикции (сжатие/расширение), вызываемыми внутренним магнитным полем. Единственным носителем последнего, применительно к инварам, может быть магнитоупорядоченное сообщество атомов никеля при температурах ниже точки Кюри.

Поскольку магнитострикция никеля отрицательная, то непосредственно инварный эффект должен формировать каркас плотноупакованных атомов железа, не обладающих магнитным самоупорядочением при ГЦК укладке. Проводя аналогию с упругой объемной формой атомов углерода, можно предположить, что атомы железа в результате гибридизации орбиталей электронов имеют двенадцать симметрично выступающих эллипсоидных элементов. Упругий сдвиг этих элементов при наложении магнитного поля формирует

инварный разрыхляющий эффект в структуре сплава, инициируя сжатие атомов углерода при вакансионном или октаэдрическом размещении.

Повышенный уровень сегрегирования атомов никеля около искаженных атомов углерода должен способствовать повышению точки Кюри никелевого сообщества в твердом растворе, а значит – расширению температурной области инварного эффекта, что возможно наблюдается в эксперименте.

Учитывая отмеченные моменты для **литого состояния**, судя по практически максимальному температурному проявлению инварности, можно ожидать повышенный уровень сегрегирования по никелю около растворенных атомов углерода, размещаемых по вакансионному варианту и имеющих объемную форму атома (большой объем размещения со слабым сжатием). Такое состояние обладает повышенной стабильностью, поскольку вакансионные искажения занижены присутствием атома углерода в вакансии и минимизированы искажения формы высоким уровнем сегрегирования атомов никеля вокруг них.

Из-за условно повышенной стабильности литых состояний **отжига вплоть до температуры 500 °С** не приводят к существенным изменениям в структуре сплава за исключением небольшого расширения температурной зоны инварности, что возможно за счет отдыха и возврата быстроохлажденной структуры слитка.

С превышением температур начала интенсивного диффузионного перемещения атомов железа, никеля и углерода в литом состоянии сплава должны протекать несколько процессов, маркируемых наблюдаемым дилатометрическим эффектом (V). В первую очередь, это снижение повышенной плотности вакансий, уровня температуры плавления, сопровождаемое перемещением малоподвижных атомов углерода объемной формы за счет перескока из вакансионной позиции размещения в октаэдрическую под контролем степени вакансионного пересыщения.

При реализации перескока должно наблюдаться «распухание» размеров образца, что и наблюдается в эксперименте в виде наличия одной из компонент пика процесса V. Этот процесс носит необратимый характер в пределах температур ниже температуры плавления, поэтому в эксперименте после различных температур нагрева подобный дилатометрический эффект больше не наблюдался.

В случае реализации перескока атома углерода исчезает стимул сегрегирования по никелю около бывших вакансий, зато появляется возможность сегрегирования вокруг октаэдрического варианта размещения атомов с более низкой степенью сегрегирования. Это должно сказаться на температурном проявлении инварного эффекта, что и наблюдается в эксперименте.

Формирование сегрегаций протекает во времени, в связи с этим при проведении кратковременных циклических отжигов литого состояния

сплава не наблюдается эффектов, сильно изменяющих свойства структуры сплавов, судя по дилатометрическим петлям «нагрев – охлаждение». Исключением является уменьшение гистерезиса дилатометрической петли «нагрев – охлаждение».

Кардинально вид гистерезисного эффекта изменился после длительных отжигов (2 часа) при температурах 750 и 900 °C. В этом случае диффузионное выравнивающее перераспределение атомов при отжиге должно приводить к завершению сегрегирования атомов никеля вокруг искаженных атомов углерода с объемной формой, ведя их к идеальному центрированию в тесной для атома октаэдрической поре.

Сочетание такого состояния со сжимающим эффектом формирования инварного эффекта при охлаждении после отжига, вероятно, может приводить к гибридационному превращению объемной формы атома углерода в плоскую. Плоскостность атома углерода, в несвойственной для такой формы окружения атомами железа и никеля, должно стимулировать *высокую диффузионную подвижность* самих атомов углерода и их интенсивный выход из твердого раствора с формированием графита. Судя по эксперименту, эта возможность реализуется в форме «гигантского» размерного эффекта сокращения размеров образца с постепенным затуханием в процессе последующих кратковременных отжигов.

Судя по результатам дилатометрических измерений **после нагревов выше 1000 °C**, для выделившегося графита наступает рубеж, и он начинает растворяться. В этом случае атомы углерода плоской формы, отделяясь от графита, поступают в октаэдрические поры, получая возможность восстановить свою объемную форму. В этом и заключается суть выделенного ранее процесса W.

Однако, с повышением температуры нагрева выше 1100 °C начинает увеличиваться плотность вакансий, которые отсасывая на себя атомы углерода, исключают их участие в формировании свойств сплава. Это отражается на сокращении температурного диапазона инварности и исчезновении разницы в дилатометрических эффектах закаленного и отожженного состояний от 1200 °C.

Поскольку нагрев на 1200 °C не привел к появлению процесса V при нагреве, можно предположить, что при более высокотемпературных нагревах идет дополнительное видоизменение атомной структуры сплава. В частности, учитывая более интенсивное размягчающее влияние высоких температур на поведение атомов железа по сравнению с атомами углерода, необходимо ожидать адаптационное упорядочение атомов железа к объемной форме атомов углерода (элементы тетрагональности), распад которых нужно учитывать при рассмотрении дилатометрического эффекта V.